

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-031547

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

---

(51)Int.Cl.

A61K 7/34

A61K 7/38

B01J 13/00

---

(21)Application number : 2000-157107

(71)Applicant : BK GIULINI CHEMIE GMBH & CO OHG

(22)Date of filing : 26.05.2000

(72)Inventor : JOHANES BRAEKER

KAUFMANN BRUNO

REIBEL WOLFGANG

SCHANZ KLAUS

---

(30)Priority

Priority number : 99 99110455    Priority date : 29.05.1999    Priority country : EP

---

**(54) AQUEOUS FINELY DISPERSED SUSPENSION CONTAINING BASIC ALUMINUM/ZIRCONIUM HALOGENOHYDRATE COMPLEX, METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND ANTIPERSPIRANT PREPARATION FOR MAKE-UP**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain the subject suspension which causes the especially good decrease of sweat on human skins and is useful for preparations for makeup, by including a specific basic aluminum/zirconium halogenohydrate complex.

**SOLUTION:** This suspension comprises the fine dispersion of a basic aluminum/zirconium halogenohydrate complex which may contain an amino acid, as an active substance in a non aqueous phase, and has an improved effect. Therein, at least 60% of the zirconium content can directly be titrated with EDTA at pH 0.8, after dissolved in 0.1 N HCl. The non-aqueous phase preferably comprises an oil, a cyclic silicone, a ring-opened silicone or their mixture. The active substance is preferably a basic aluminum-zirconium chloride wherein Al:Zr=2.0 to 10.0, and (Al+Zr):Cl = 0.9 to 2.1.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-31547  
(P2001-31547A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
A 6 1 K 7/34		A 6 1 K 7/34	
		7/38	
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	A

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-157107 (P2000-157107)  
(22) 出願日 平成12年5月26日 (2000.5.26)  
(31) 優先権主張番号 9 9 1 1 0 4 5 5 . 5  
(32) 優先日 平成11年5月29日 (1999.5.29)  
(33) 優先権主張国 欧州特許庁 (E P)

(71) 出願人 500242535  
ベーカー ギウリニ ヒュミー ゲゼルシ  
ャフト ミット ベシュレンクテル ハフ  
ツング ウント コンパニー オッフエネ  
ハンデルスゲゼルシャフト  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー  
フェン ギウリニシュトラッセ 2  
(72) 発明者 ヨハネス ブレーカー  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー  
フェン アイヒェンシュトラッセ 23  
(74) 代理人 100061815  
弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩基性アルミニウム／ジルコニウムハロゲン水和物錯体を含有する微細分散した水性懸濁液、その製造方法および化粧用制汗剤製剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 人間の皮膚に特に良好な汗の減少をもたらす水不含有の懸濁液の形の微細分散したアルミニウムおよびジルコニウムを含有する作用物質を提供する。

【解決手段】 アルミニウムおよびジルコニウム含有制汗剤の作用物質が以下の式および条件： $Al_a(OH)_{(3-a)}X_b(ZrO)_c(OH)_{(2-d)}X_d$  (アミノ酸)。[式中、Xはハロゲン、特に塩素であり、 $a/c$ は2.0～10.0であり、 $(a+c)/(b+d)=0.9\sim2.1$ であり、 $e/c$ は0～2.0である]を満足し、その際ジルコニウム含量の少なくとも60%が約0.1nHClに溶解後、EDTAでpH0.8で直接滴定可能であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 作用物質として、アミノ酸を含有してもよい塩基性アルミニウム／ジルコニウムハロゲン水和物錯体を含有する、改良された効果を有する非水性相中の微細分散した懸濁液において、ジルコニウム含量の少なくとも 60% が 0.1 nHCl 中に溶解後、EDTA を用いて pH 0.8 で直接滴定可能であることを特徴とする非水性相中の微細分散した懸濁液。

【請求項 2】 非水性相が油、有利には環状シリコン、開鎖状シリコンまたはこれらの混合物から構成される請求項 1 記載の微細分散した制汗剤懸濁液。

【請求項 3】 作用物質がアミノ酸としてグリシンを含有する請求項 1 または 2 記載の制汗剤懸濁液。

【請求項 4】 作用物質が塩基性アルミニウム－ジルコニウム塩化物である請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項記載の微細分散した制汗剤懸濁液。

【請求項 5】 塩基性アルミニウム－ジルコニウム塩化物の原子比が以下の条件：

$$Al : Zr = 2.0 \sim 10.0 \text{ および } (Al + Zr) : Cl = 0.9 \sim 2.1$$

を満足する請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項記載の微細分散した制汗剤懸濁液。

【請求項 6】 塩基性アルミニウム－ジルコニウムハロゲン水和物－（アミノ酸）錯体の原子比が以下の条件：

$$Al : Zr = 2.0 \sim 10.0 \text{ および } (Al + Zr) : Cl = 0.9 \sim 2.1$$

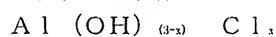
$$\text{アミノ酸（グリシン）} : Zr = 0.5 \sim 2.0$$

を満足する請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項記載の微細分散した制汗剤懸濁液。

【請求項 7】 請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の微細分散した制汗剤懸濁液の製造方法において、制汗剤として有効なアルミニウム塩を、制汗剤として有効なジルコニウム塩と、湿分の遮断下に非水性油相中で混合し、引き続き粉碎することを特徴とする、微細分散した制汗剤懸濁液の製造方法。

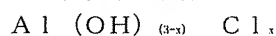
【請求項 8】 制汗剤として有効なアルミニウム塩を、制汗剤として有効なジルコニウム塩と、アミノ酸、有利にはグリシンの存在で湿分の遮断下に非水性油相中で混合し、引き続き粉碎する請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 9】 制汗剤として有効なアルミニウム塩として、以下の組成：



で表され、 $x$  が 0.4～3、有利には 0.45～1.0 である塩基性アルミニウム塩化物を使用する請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項記載の方法。

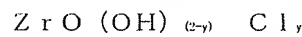
【請求項 10】 制汗剤として有効なアルミニウム塩として、以下の組成：



で表され、 $x$  が 0.4～3、有利には 0.5～1.0 であ

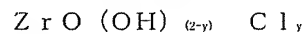
る塩基性アルミニウム塩化物を使用し、その際制汗剤として有効なアルミニウム塩がアミノ酸グリシンを含有する請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 11】 制汗剤として有効なジルコニウム塩として、以下の組成：



で表され、 $y$  が 0.5～2、有利には 0.9～2 である塩基性ジルコニウム塩化物を使用する請求項 1 から 10 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 12】 制汗剤として有効なジルコニウム塩として、以下の組成：



で表され、 $y$  が 0.5～2、有利には 0.9～2 である塩基性ジルコニウム塩化物を使用し、その際制汗剤として有効なジルコニウム塩がアミノ酸グリシンを含有する請求項 1 から 11 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 13】 粉碎を 50℃より低い温度、特に 30℃より低い温度で実施する請求項 1 から 12 までのいずれか 1 項記載の方法。

【請求項 14】 作用成分として請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項記載の微細分散した制汗剤懸濁液を含有する化粧用制汗剤製剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明の対象は、人間の皮膚に特に良好な汗の減少をもたらす懸濁液の形の微細分散したアルミニウムおよびジルコニウムを含有する錯体およびその製造方法である。

## 【0002】

【従来の技術】技術水準では制汗剤作用物質として使用することができるアルミニウムおよびジルコニウム錯体を製造する多数の特許明細書がすでに知られている。

【0003】米国特許第 2814584 号および米国特許第 2814585 号 (Daley) においてはじめてアルミニウム／ジルコニウム緩衝剤錯体が記載され、この場合に尿素もしくはグリシンが緩衝剤として作用する。これらの錯体はグリシンの場合は ZAG と呼ばれる。アルミニウムクロロ水和物 (ACH) および  $ZrOCl_2$  溶液から出発する。米国特許第 2854382 号 (Grad) には更に Zr 源として  $ZrOCl_2$  の代わりに  $ZrO(OH)Cl$  の溶液を使用する可能性が記載される。Al : Zr のモル比の広い範囲が存在するにもかかわらず、Daley により 1.5 : 1～3.5 : 1 の比のみが請求される。Grad の場合は 0.5 : 1～3.0 : 1 のモル比が存在する。米国特許第 2906688 号明細書には Beekman 等により安定なアルミニウム／ジルコニウム錯体を製造する他の方法が記載され、 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  およびアルミニウムヒドロキシ塩化物 (ACH) またはアルミニウム三塩化物 / Al 金属を含有する水性混合物を加熱する。Al / Zr モル比 2

～8および3より大きいpH値を有するゲル化しない安定な溶液が得られる。

【0004】Callaghan および Phipps は英国特許第2144992号明細書においていわゆる活性化アルミニウム／ジルコニウム錯体（ZAG）の製造を記載し、この場合にAl／Zr／グリシンの比が4：1：4であるZrO（OH）Cl、ACHおよびグリシンを含有する水性混合物を50℃に加熱し、その際ZAG錯体を含有する。これらの錯体の組成は式：（Al<sub>4</sub>（OH）<sub>6</sub> X<sub>6</sub>）<sub>n</sub>（ZrO（OH）<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>）<sub>n</sub>、中

性アミノ酸で示される。活性化の語は新たに導入された分析法にもとづく。その際これは大規模排除クロマトグラフィーにより分子量分布を決定するためのポリマー化学で一般的な方法である。こうして決定可能な分子量分布（ポリマー種類分布）はCallaghan および

Phipps による錯体においてはすでに記載された方法の分布と異なり、発明者は新たな錯体の化学的相連を示唆する。

【0005】一連の他の特許明細書（米国特許第477

5528号、米国特許第5114705号、米国特許第

5298640号および米国特許第5486347号）

がCallaghan等により開示され、これには水性\*

表1 グリシンを含有しない錯体

名称	Me/Cl 比	Al/Zr 比	グリシン
アルミニウム ジルコニウム三クロロ水和物 (Al/Zr-3)	2,1 ~ 1,5	2 ~ 6	含有せず
アルミニウム ジルコニウム四クロロ水和物 (Al/Zr-4)	1,5 ~ 0,9	2 bis 6	含有せず
アルミニウム ジルコニウム五クロロ水和物 (Al/Zr-5)	2,1 ~ 1,5	6 ~ 10	含有せず
アルミニウム ジルコニウム八クロロ水和物 (Al/Zr-8)	1,5 ~ 0,9	6 ~ 10	含有せず

【0010】

※ ※ 【表2】

表2 緩衝物質として グリシンを含有する 錯体

名称	Me/Cl 比	Al/Zr 比	グリシン
アルミニウム ジルコニウム三クロロヒドレックス錯体 (ZAG-3)	2,1 ~ 1,5	2 ~ 6	不定量
アルミニウム ジルコニウム四クロロヒドレックス錯体 (ZAG-4)	1,5 ~ 0,9	2 ~ 6	不定量
アルミニウム ジルコニウム五クロロヒドレックス錯体 (ZAG-5)	2,1 ~ 1,5	6 ~ 10	不定量
アルミニウム ジルコニウム八クロロヒドレックス錯体 (ZAG-8)	1,5 ~ 0,9	6 ~ 10	不定量

【0011】アルミニウムクロロ水和物錯体（ACH）がポリマー構造を有することは公知である。この化合物は特に有効でない、すなわち少ない汗の減少のみを示す。しかしながらこれは熱または化学的添加物により、

\* ZrO（OH）Cl、ACHおよびグリシン混合物を加熱するための、例えばポリマー種類分布を移動する（活性化）ためのACH溶液の分離した加熱、および反応溶液を乾燥するための付加的な処理パラメーターが含まれている。

【0006】錯体のポリマー種類分布が制汗剤としての有効性に重要であるという考察はRosenberg等によりAU68983/94号においてエダクトとして使用されるジルコニウム成分に転用された。これに記載された方法は以下の工程により特徴づけられる。

【0007】まず特定のポリマー種類分布を有するジルコニウム塩およびグリシンからなる水性混合物を製造する。引き続き活性化ACH溶液（AAH）を製造し、ジルコニウム溶液と反応する、この溶液を直ちに噴霧乾燥により乾燥する。

【0008】以下の表に化粧品工業で許容されるZAG錯体に関する概要を記載する。この表は制汗剤製品の試験の最終研究論文としてFDAにより1982年に刊行された。

【0009】

【表1】

高いポリマー種類の部分的解重合が行われるように変化する。こうして処理したアルミニウムクロロ水和物錯体は高めた有効性を示す。この解重合度（活性化度）を大規模排除クロマトグラフィー（HPLC）を用いて追求

する。HPLCスペクトルでの特定のバンドの存在は公知の文献により、これらの化合物が特に良好な制汗特性を有するかどうかについての示唆を与える。この関連でいわゆるバンド3（または $K_d = 0.4 \sim 0.5$ ）の存在が特に重要であることが示された。バンド3が大きい場合に、これらの化合物が特に有効であるとみなされる。後でバンド2とバンド3の比が有効性を評価するための重要な基準であるとみなされた。

【0012】Al/Zr化合物の活性化度もしくは制汗性を決定する場合にACH化合物の分野からの経験および方法を転用することが試みられた。Al/Zr化合物がHPLCクロマトグラムにおいて特徴的なバンド分布を示す。

【0013】若干の研究者がこれらの錯体の結合比および有効性を示すために、ラマン分光法およびIR分光法を利用した。

【0014】これらの物理的方法のほかに、活性化度および有効性を求める最良の方法は生体外の方法、いわゆるホットルーム試験であり、種々の実施態様が記載されている(A. J. Parisse *Cosmetic science and Technology Series* 第8巻 *Clinical Safety and Efficacy Testing of Cosmetics* 163~223頁)。市販されている活性化Al/Zr錯体(制汗剤粉末)はZr不含のACHタイプより良好な有効性を示すが、達成可能な汗の減少値が使用者の高い要求のためには低すぎる。従ってより有効な種類に対する要求が存在する。液状であるが水性でない形の安定なAl/Zr制汗剤作用物質に対する要求も存在する。

【0015】公知の粉末状活性化Al/Zr作用物質の処理の際に微細分散した粉末の強いダスト形成を生じる傾向のために問題が生じる。従って、粉末から化粧用製剤に更に処理する際にダスト限界値の維持がこれとともに作業する労働者の健康の不安を排除するために、重要な点である。

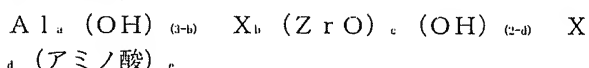
【0016】従って使用できる錯体を用いて化粧産業のすべての要求を満足することは従来は不可能であった。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、上記の欠点を有しない懸濁液の形の制汗剤作用物質を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】意想外にも、アルミニウムおよびジルコニウム含有制汗剤の作用物質が以下の式および条件：



【式中、Xはハロゲン、特に塩素であり、 $a/c$ は2.0~10.0であり、 $(a+c)/(b+d) = 0.9 \sim$

2.1であり、 $e/c$ は0~2.0である]を満足し、その際ジルコニウム含量の少なくとも60%が約0.1n HClに溶解後、EDTAでpH0.8で直接滴定可能である場合に、特に有効なアルミニウムおよびジルコニウム含有制汗剤作用物質が得られることが判明した。

【0019】これらの制汗剤作用物質は、非水性相がアルカン、イソアルカン、一官能性アルコール、多官能性アルコール、一塩基性カルボン酸および二塩基性カルボン酸と一官能性アルコールおよび多官能性アルコールの脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、アルコールのポリアルコキシラートエーテル、環状シリコン、開鎖状シリコンおよびこれらの組み合わせ物の物質群からなる実質的に非極性の、水と混和しない有機液体から構成されることを特徴とする非水性懸濁液である。特に非水性油相はシリコン油からなる。

【0020】シリコン油成分として、本発明により、環状シリコン、開鎖状シリコンおよびこれらの混合物が使用される。

【0021】本発明による微細分散した制汗剤懸濁液はアミノ酸としてグリシンおよび/またはアラニンを含む。

【0022】Zr含有水溶性塩中のジルコニウム含量の分析による決定は文献に記載されている。*Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 246巻 391頁 1969またはUS-Pharmacopoeia XXII I。

【0023】これによりAl/Zr錯体は強酸中で長い時間煮沸しなければならない(可溶化)。これによりジルコニウムの加水分解が抑制されることが達成される。そうでなければわずかなジルコニウムが見い出される(*Fresenius Journal*の引用箇所参照)。本発明の作用物質を標準的錯体と区別するために、付加的に前記標準的方法と異なる変性された分析法を使用することが可能であることが示された。

【0024】この変性された方法は、以下の工程により特徴づけられる。

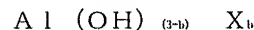
【0025】本発明の懸濁液の少量(1g)をビーカー中で蒸留水50mlと混合する。その後10%塩酸数滴を加えてこの混合物のpH値を0.8に調節し、10分間攪拌する。その際Al/Zr化合物を水相に移し、油相が分離する。

【0026】その後EDTA溶液(20ml、0.05N)を添加し、厳密に50℃に加熱後、指示薬を添加し、40℃に冷却する前に過剰のEDTAを、例えば調節した0.05nZrOCl<sub>2</sub>溶液で逆滴定する(黄色から紫もしくはオレンジ赤への変化点)。

【0027】微細分散した制汗剤懸濁液の製造方法は、制汗剤として有効なアルミニウム塩を、制汗剤として有

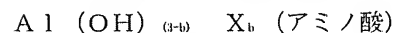
効なジルコニウム塩と、場合によりアミノ酸、有利にはグリシンの存在で、湿分を遮断して非水性油相中で混合し引き続き粉碎することを特徴とする。

【0028】本発明の方法において、制汗剤として有効なアルミニウム塩として、以下の組成：



で表され、Xがハロゲン、特に塩素であり、bが0.4～3、有利にはbが0.45～1.0である塩基性アルミニウムハロゲン化物が使用可能である。

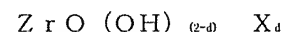
【0029】アミノ酸の存在で、以下の組成：



で表される制汗剤として有効なアルミニウム塩が使用され、式中のXがハロゲン、特に塩素であり、bが0.4～3、有利にはbが0.45～1.0であり、アミノ酸とアルミニウムのモル比が0～1.0である。

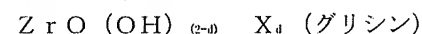
【0030】製造中に活性化工程が進行する場合に、前記組成のアルミニウム錯体が特に有利である。

【0031】本発明の方法において、制汗剤として有効なジルコニウム塩として、以下の組成：



で表され、Xがハロゲン、特に塩素であり、dが0.5～2、有利にはdが0.8～2である塩基性ジルコニウムハロゲン化物が使用可能である。

【0032】アミノ酸、例えばグリシンの存在で、前記式は、以下の式：



で表現され、式中のXはハロゲン、特に塩素であり、dは0.5～2、有利にはdが0.8～2であり、アミノ酸とジルコニウムのモル比は0～2.0である。

【0033】本発明の方法の制汗剤懸濁液の粉碎は、この工程を60℃より低い、特に40℃より低い温度で実施することを特徴とする。

【0034】制汗剤懸濁液は有利に化粧用製剤、例えばいわゆるソフトソリッドまたは回転塗布剤に使用される。

【0035】

【実施例】本発明を以下の実施例により詳細に説明する。

【0036】Al-Zr-グリシン懸濁液

例1

プロペラ攪拌機を有する150l反応器にシクロメチコン(Cyclomethicone DC345、Dow Corning社)53.8kgを入れる。攪拌下に以下の成分を導入する。

【0037】a) 米国特許第4359456号明細書により製造した、アルミニウム含量26.0%および塩化物含量17.0%を有する活性化アルミニウムクロロ水和物粉末26.68kg

b) 市販の $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (Magnesium Electron社)を真空で70～80℃で乾燥す

ることにより製造した、ジルコニウム含量35.7%および塩化物含量27.0%を有する乾燥した $ZrOCl_2$  20.5kg

c) グリシン6.62kg。

【0038】その後均一な懸濁液をボールミル(Fryma社 CoBall-Mill)で30μm未満が99.9%および11μm未満が90%の最終微細度に微細に粉碎する。その際得られる擬液性懸濁液は沈積に対して安定である。

10 【0039】懸濁液はジルコニウム含量6.82%を有する。

【0040】濃縮した酸で予め溶解せずにアルミニウム-ジルコニウム-グリシネートを約0.1nHClに溶解し、引き続きpH0.8で滴定(50℃で0.05nEDTAで錯化/0.05n $ZrOCl_2$ 溶液で逆滴定)することによりジルコニウム含量を決定する場合に、5.42%のジルコニウム含量が見い出される。これは全ジルコニウム含量79%に相当する。

20 【0041】組成により分析からAl/Zrモル比3.2および(A1+Zr)/Clモル比1.2が得られ、FDA命名法(制汗剤に関するFDA-OTCモノグラフ)によりアルミニウム/ジルコニウム-四クロロ水和物グリシネートが存在する。

【0042】例2

プロペラ攪拌機を有する50l反応器にシクロメチコン(DC345、Dow Corning社)12kgを入れる。攪拌下に以下の2つの成分の粉末混合物を導入する。

30 【0043】a) 米国特許第4359456号明細書により製造した、アルミニウム含量25.7%および塩化物含量17.1%を有する活性化アルミニウムクロロ水和物粉末9.6kg

b) 市販の $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (Magnesium Electron社)を真空で70～80℃で乾燥することにより製造した、ジルコニウム含量35.7%および塩化物含量30.4%を有する乾燥した $ZrOCl_2$  2.4kg。

40 【0044】その後均一な懸濁液をボールミル(Fryma社 CoBall-Mill)で30μm未満が99.9%および10μm未満が95%の最終微細度に微細に粉碎する。その際得られる擬液性懸濁液は沈積に対して安定である。懸濁液はジルコニウム含量4.06%を有する。

【0045】濃縮した酸で予め溶解せずにアルミニウム-ジルコニウム-クロロ水和物を約0.1nHClに溶解し、引き続きpH0.8で滴定(50℃で0.05nEDTAで錯化/0.05n $ZrOCl_2$ 溶液で逆滴定)することによりジルコニウム含量を決定する場合に、3.08%のジルコニウム含量が見い出される。これは全ジルコニウム含量76%に相当する。

【0046】組成により分析からAl/Zrモル比9.7および(A1+Zr)/Clモル比1.51が得られ、FDA命名法(制汗剤に関するFDA-OTCモノグラフ)によりアルミニウム/ジルコニウム-五クロロ水和物が存在する。

#### 【0047】例3

実験用遠心ボールミルにシクロメチコン30.2g(DC345 Dow Corning社)を入れ、以下の3つの粉末成分を導入する。

【0048】a) 米国特許第4359456号明細書により製造した、アルミニウム含量25.7%および塩化物含量17.1%を有する活性化アルミニウムクロロ水和物粉末16.5g

b) ジルコニウム-塩化物の凍結乾燥により製造した、ジルコニウム含量44.9%および塩化物含量19.1%を有する乾燥したZrO(OH)Cl 9.6g

c) グリシン3.9g。

【0049】その後混合物を均一化するために、実験用遠心ボールミルで15μm未満が95%の最終微細度に微細に粉砕する。その際得られる擬液性懸濁液は沈積に対して安定である。懸濁液はジルコニウム含量7.21%を有する。

【0050】濃縮した酸で予め溶解せずにアルミニウム-ジルコニウム-グリシネートを約0.1nHClに溶解し、引き続きpH0.8で滴定(50℃で0.05nEDTAで錯化/0.05nZrOCl<sub>2</sub>溶液で逆滴定)することによりジルコニウム含量を決定する場合に、5.03%のジルコニウム含量が見いだされる。これは全ジルコニウム含量70%に相当する。

【0051】組成により分析からAl/Zrモル比3.9および(A1+Zr)/Clモル比1.51が得られ、FDA命名法(制汗剤に関するFDA-OTCモノグラフ)によりアルミニウム/ジルコニウム-三クロロ水和物グリシネートが存在する。

#### 【0052】例4

実験用遠心ボールミルにシクロメチコン29.9g(DC345 Dow Corning社)を入れ、以下の3つの粉末成分を導入する。

【0053】a) 米国特許第4359456号明細書により製造した、アルミニウム含量25.7%および塩化物含量17.1%を有する活性化アルミニウムクロロ水和物粉末20.4g

b) 市販のZrOCl<sub>2</sub>・8H<sub>2</sub>O(Magnesium Electron社)を真空で80℃で乾燥することにより製造した、ジルコニウム含量34.9%および塩化物含量27.3%を有する乾燥したZrOCl<sub>2</sub> 7.2g

c) グリシン2.52g。

【0054】その後混合物を均一化するために、実験用遠心ボールミルで15μm未満が95%の最終微細度に

微細に粉砕する。その際得られる擬液性懸濁液は沈積に対して安定である。懸濁液はジルコニウム含量4.36%を有する。

【0055】濃縮した酸で予め溶解せずにアルミニウム-ジルコニウム-グリシネートを約0.1nHClに溶解し、引き続きpH0.8で滴定(50℃で0.05nEDTAで錯化/0.05nZrOCl<sub>2</sub>溶液で逆滴定)することによりジルコニウム含量を決定する場合に、3.07%のジルコニウム含量が見いだされる。これはジルコニウム含量70.4%に相当する。

【0056】組成により分析からAl/Zrモル比7.05および(A1+Zr)/Clモル比1.44が得られ、FDA命名法(制汗剤に関するFDA-OTCモノグラフ)によりアルミニウム/ジルコニウム-八クロロ水和物グリシネートが存在する。

#### 【0057】比較例A

実験用遠心ボールミルにシクロメチコン30g(DC345 Dow Corning社)を入れ、その中で市販の活性化アルミニウムジルコニウム四クロロ水和物グリシネート(Westwood社、Westchlor ZR 35BDM)30gを攪拌して入れる。引き続き混合物を均一化するために実験用遠心ボールミルで15μm未満が95%の最終微細度に微細に粉砕する。その際得られる希液性懸濁液は沈積に対して安定でない。懸濁液は5.09%のジルコニウム含量を有する。

【0058】濃縮した酸で予め溶解せずにアルミニウム-ジルコニウム-グリシネートを約0.1nHClに溶解し、引き続きpH0.8で滴定(50℃で0.05nEDTAで錯化/0.05nZrOCl<sub>2</sub>溶液で逆滴定)することによりジルコニウム含量を決定する場合に、ジルコニウム含量0.76%が見いだされる。これは全ジルコニウム含量の15%に相当する。

【0059】組成により分析からAl/Zrモル比3.54および(A1+Zr)/Clモル比1.07が得られ、FDA命名法(制汗剤に関するFDA-OTCモノグラフ)によりアルミニウム/ジルコニウム四クロロ水和物グリシネートが存在する。

#### 【0060】比較例B

市販されているアルミニウムジルコニウム五クロロ水和物溶液(Zirkonal50 BK Giuliani社)を噴霧塔上で入口温度320℃および出口温度105℃で乾燥する。噴霧乾燥した粉末30gをシクロメチコン30g(DC345 Dow Corning社)と混合する。その後混合物を均一化するために実験用遠心ボールミルで15μm未満が95%の最終微細度に微細に粉砕する。その際得られる希液性懸濁液は沈積に対して安定でない。懸濁液はジルコニウム含量4.9%を有する。

【0061】濃縮した酸で予め溶解せずにアルミニウム-ジルコニウム-クロロ水和物を約0.1nHClに溶



解し、引き続き pH0.8 で滴定 (50℃で 0.05 n EDTA で錯化 / 0.05 n ZrOCl<sub>2</sub> 溶液で逆滴定) することによりジルコニウム含量を決定する場合に、ジルコニウム含量 0.7% が見いだされる。これはジルコニウム含量の 14% に相当する。

【0062】組成により分析から Al/Zr モル比 7.04 および (Al+Zr)/Cl モル比 1.64 が得られ、FDA 命名法 (制汗剤に関する FDA-OTC モノグラフ) によりアルミニウム/ジルコニウム五クロロ水和物が存在する。

#### 【0063】比較例 C

実験用遠心ホールミルにシクロメチコン 30g (DC 345 Dow Corning 社) を入れ、その中に市販の活性化アルミニウム/ジルコニウム三クロロ水和物グリシネート 30g を攪拌して入れる。

【0064】その後混合物を均一化するために、実験用遠心ボールミルで 15 μm 未満が 95% の最終微細度に微細に粉砕する。その際得られる希液性懸濁液は沈積に対して安定でない。懸濁液はジルコニウム含量 7.40% を有する。

【0065】濃縮した酸で予め溶解せずにアルミニウム-ジルコニウム-グリシネートを約 0.1 n HCl に溶解し、引き続き pH0.8 で滴定 (50℃で 0.05 n EDTA で錯化 / 0.05 n ZrOCl<sub>2</sub> 溶液で逆滴定) することによりジルコニウム含量を決定する場合に、ジルコニウム含量 1.4% が見い出される。これは全ジルコニウム含量の 19% に相当する。

【0066】組成により分析から Al/Zr モル比 3.4 および (Al+Zr)/Cl モル比 1.51 が得られ、FDA 命名法 (制汗剤に関する FDA-OTC モノグラフ) によりアルミニウム/ジルコニウム三クロロ水和物グリシネートが存在する有効性を決定する方法制汗\*ソフトソリッド製剤

\* 剤の有効性を決定する一般的な方法は熱ストレスにさらされる人間の汗の量の重量分析測定にもとづく。

【0067】本発明の例 1 の生成物の有効性を比較例 A の試料および BioSkin Institut fuer Dermatologische Forschung und Entwicklung 社 Hamburg の標準的 ACH 試料と比較して調べた。ここで使用される方法は、試験面積として使用可能な複数の試験領域 (5 cm×4 cm) の試験者の背中を使用する。これにより、反対側で種々の試料をプラシーボまたは処理されていない領域に対して調べることができる。シリコーン油 (DC 345 Dow Corning 社) を用いて試料における 22% の単一な固体濃度を調節する。生成物を 3 日にわたり 16 人の女性の試験者に適用した。肩に半閉鎖条件に適合するために試験生成物約 3.5 mg/cm<sup>2</sup> をそれぞれ適用後 150 分にわたり試験領域の調節した閉鎖を行った。

【0068】4 日目にサウナで熱刺激により汗が得られた。汗を閉鎖して貼り付けたセルロースパッドにより吸収し、引き続き計量した。

【0069】本発明の例 1 の試料が比較例 A の試料に対して 22% 多い汗の減少を生じることが測定結果の静的評価が得られた。標準的 ACH に対して比較例 A の試料は 25% 多い汗の減少を生じるが、本発明の例 1 の試料は 53% より汗の減少を生じる。

【0070】以下に本発明の懸濁液を化粧用製剤に配合する。

【0071】これらの例は化粧用製剤での本発明の試料の説明に用いられ、本発明を明らかにするために用いられるのであり、これに限定されない。

#### 【0072】

#### 【表 3】

	成分	INCI 名称	質量部 [%]
1	例 3 の試料	Al-Zr-三クロロヒドレックス Gly	50
2	Gilugel Sil5	シクロメチコン五量体 および Al-Mg-ヒドロキシステアレート	10
3	DC 345	シクロメチコン五量体	32
4	DC 2-9040	シクロメチコン およびジメチコンクロスポリマー	5
5	DC 200	ジメチコン	3

【0073】成分 2、4 および 5 を成分 3 に攪拌して入れ、混合物を均一化する。引き続き成分 1 を攪拌して入

※れる。希液性クリームが得られ、これは保存中に油相が分離しない。

フロントページの続き

(72) 発明者 ブルーノ カウフマン  
ドイツ連邦共和国 フランケンタール ジ  
モン ファイルナーシュトラッセ 12 ベー

(72) 発明者 ヴォルフガング ライベル  
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー  
フェン フリーゼンシュトラッセ 22

(72)発明者 クラウス シャンツ  
ドイツ連邦共和国 ダンシュタット シャ  
ウエルンハイム イン デア ツァイル  
5